

(54) PREPARATION OF SULFURIC ACID-CONTAINING SILICA-ALUMINA CATALYST AND SELECTIVE SYNTHESIS OF ALKYLNAPHTHALENE USING THE SAME

- (11) 63-130142 (A) (43) 2.6.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-277176 (22) 20.11.1986
 (71) AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL (72) MAKOTO TOBA(3)
 (51) Int. Cl⁸. B01J27/02, C07C2/66, C07C2/86, C07C15/24

PURPOSE: To selectively prepare alkyl naphthalene, by mixing metal alkoxides with sulfuric ester and alcohol and adding water to the resulting mixture to gel the same to contain sulfuric acid in amorphous silica-alumina.

CONSTITUTION: Metal alkoxides becoming a raw material of silica and alumina are mixed with alcohol and sulfuric ester for a definite time in a solution, and water is added to the resulting mixture to gel the same while the obtained gel is dried to prepare a sulfuric acid-containing silica-alumina catalyst wherein sulfuric acid is contained in silica-alumina. As sulfuric acid ester, dimethyl sulfate and diethyl sulfate are pref. because easy to obtain and the content of sulfuric acid is pref. 3~12wt%. As the silica raw material, lower alkoxysilane is pref. and, as the alumina raw material, aluminum methoxide is pref. By using this catalyst, the acetylation of naphthalene smoothly advances in a position selective manner.

(54) PREPARATION OF OXIDIZING CATALYST

- (11) 63-130143 (A) (43) 2.6.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-277529 (22) 20.11.1986
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) MASAKI KAMOGAWA(1)
 (51) Int. Cl⁸. B01J27/19, B01J37/04, C07C57/05

PURPOSE: To enhance activity at low temp., by drying a solution mixture or suspension prepared by mixing catalyst raw material substances in the presence of water to obtain a solid which is, in turn, again dispersed in water and dried to form an oxidizing catalyst.

CONSTITUTION: A predetermined amount of ammonium paramolybdate is charged in water to be dissolved therein, and a predetermined amount of an aqueous phosphoric acid solution and, if necessary, other raw material such as potassium nitrate or ammonium metavanadate are added to the aqueous solution prepared, and the whole is mixed at 30~80°C to prepare a liquid mixture or suspension which is, in turn, dried by spray drying or evaporation to dryness. The obtained solid is ground, if necessary, and dispersed in 1~10 times by volume of water and aged for several min ~ several hr at 40~90°C under stirring and spray-dried at 90~200°C in an air atmosphere. The obtained solid is ground, if necessary, and molded under pressure and further baked at 300~500°C to obtain a highly active catalyst.

(54) REGENERATION OF OXIDIZING CATALYST

- (11) 63-130144 (A) (43) 2.6.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-277530 (22) 20.11.1986
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) MASAKI KAMOGAWA(1)
 (51) Int. Cl⁸. B01J27/19, B01J27/28, B01J38/64, C07C51/235

PURPOSE: To restore catalytic activity and to keep stable activity, by treating a deactivated catalyst containing P, Mo and an alkali metal with an aqueous solution containing aqueous ammonia, a nitrogen-containing heterocyclic compound or the like and subsequently drying and baking the treated catalyst.

CONSTITUTION: A deactivated catalyst containing P, Mo and an alkali metal used in preparing unsaturated carboxylic acid by the gaseous phase oxidation of unsaturated aldehyde is treated with an aqueous solution containing aqueous ammonia, a nitrogen-containing heterocyclic compound and/or ammonium carbonate and subsequently dried and baked to be regenerated to an oxidizing catalyst. In regeneration treatment, it is pref. to contain a nitrate radical, hydrogen peroxide and ozone. As the nitrogen-containing heterocyclic compound or amines, there are pyridine, piperidine, pyrimidine, pyradine, triethylamine, triethanolamine or the like.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-130144

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月2日

B 01 J 27/19

Z-6750-4G

27/28

Z-6750-4G

38/64

7158-4G

C 07 C 51/235

8318-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 酸化触媒の再生方法

⑯ 特 願 昭61-277530

⑰ 出 願 昭61(1986)11月20日

⑱ 発 明 者 鴨 川 正 毅 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

⑲ 発 明 者 加 藤 正 明 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内

⑳ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

酸化触媒の再生方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 不飽和アルデヒドの気相接触酸化により、不飽和カルボン酸を製造する際に使用したリソ、モリブデンおよびアルカリ金属を含む失活触媒をアンモニア水および含窒素ヘテロ環化合物および／またはアミンおよび／または炭酸アンモニウムを含む水溶液で処理した後乾燥、焼成することを特徴とする酸化触媒の再生方法。
- (2) 処理する際に硝酸根を含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 処理する際に過酸化水素水またはオゾンを含む特許請求の範囲第1項または第2項記載の方法。
- (4) 失活触媒をアンモニア水と混合処理した後乾燥し、次いでこの乾燥物を水に分散し含窒素ヘテロ環化合物および／またはアミンおよび／または炭酸アンモニウムを添加すること

び／または炭酸アンモニウムを添加すること
を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業の利用分野〕

本発明は不飽和アルデヒドの気相接触酸化により不飽和カルボン酸を製造する際に使用したリソ、モリブデンおよびアルカリ金属を含む触媒の再生方法に関する。

〔従来の技術と問題点〕

一般に触媒は使用中に活性を失うことが多く例えば反応途中での異常反応による突然の失活、長期連続運転中での触媒構造の変化による緩慢な失活などがある。また、使用前に行う触媒の熱処理温度が高すぎても失活することがある。

不飽和アルデヒドから気相接触酸化により不飽和カルボン酸を製造する触媒についても種々の理由で失活した触媒の再生に関して種々の提案がなされている。例えば、アンモニアおよび水で処理する方法(特開昭47-35082)、

あるいは塩酸で処理する方法(例54-2293)などがある。しかし、再生効率、処理操作、経済性の面で充分満足できる方法とは言い難く更に改良が望まれている。

また、本発明者らの一部は特開昭53-113790にてリン、モリブデン及びアルカリを含む触媒をアンモニア水及び過酸化水素水で処理する再生方法について提案した。しかし、この方法で再生した触媒の反応成額は反応初期において優れているが、寿命の点では充分でなく更に改良が望まれている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは不飽和アルデヒドの気相酸化により不飽和カルボン酸を製造する際に使用するリン、モリブデンおよびアルカリ金属を含む触媒が種々の理由で失活した場合に工業的に有利に活性を復活させ、更に長期間安定した活性を維持するような失活触媒の再生方法について鋭意検討したところ、失活触媒をアンモニア水および含窒素ヘテロ環化合物および/またはアミ

ン類および/または炭酸アンモニウムを含む水溶液で、必要に応じて硝酸根および/または過酸化水素水またはオゾンと共存させて、処理することにより高活性な触媒に再生しうることを見出し本発明を完成した。

再生方法の好ましい例を示すと次の様になる。

失活触媒に水を加え、攪拌下アンモニア水を添加する。この混合液を攪拌下40～80℃で30分～数時間熟成させた後、蒸発乾固もしくは噴霧乾燥する。乾燥して得られたケーキを粉碎して水に分散させ含窒素ヘテロ環化合物、アミン類または炭酸アンモニウムを添加する。これらは2以上併用することも勿論可能である。攪拌下40～90℃で30分～数時間熟成後乾燥する。乾燥法は蒸発乾固法でも噴霧乾燥でもよいが100℃以上で行うことが望ましい。乾燥したケーキを粉末状に粉碎し、圧縮成形した後、300～450℃にて焼成する。

こうして得られた再生触媒の粉末法を繰回折にはリン、モリブデンおよびアルカリ金属の錯

化合物に強く回折スペクトルが認められ、失活触媒に見られる三酸化モリブデンの如き酸化物の回折スペクトルはほとんど認められない。即ち再生触媒は高活性な触媒と同等のX線回折スペクトルを与える。

本発明で適用される触媒はリン、モリブデン及びアルカリ成分を含む失活触媒で、更に他の元素を1種以上含有しているものでもよい。この触媒のリンならびに他の元素の原子比はモリブデンを12としたときリンは0.01～5、アルカリ金属は合計で0.2～5、他の成分は合計で0～10の範囲にあることが好ましい。

アルカリ金属としては特にカリウム、ルビジウム、セシウムなどであることが好ましい。また他の成分としてはバナジウム、銀、マグネシウム、亜鉛、セレン、チタン、ヒ素、銅、ゲルマニウム、鉄、ニッケル、ケイ素、ロジウム、タングステン、ホウ素、ビスマス、アルミニウム、タンタル、クロム、バリウム、アンチモン、スズおよびタリウムなどがある。

上述の組成を有する触媒は不飽和アルデヒドから不飽和酸の製造に用いると前述のような種々の原因で失活することがあるが、本発明による方法は工業的生産の際に起るあらゆる原因に差づく失活触媒に適用しうる。

再生処理する際に使用するアンモニア水の量は失活触媒の状態によつて異なるが、失活触媒中のモリブデン12原子に対しアンモニアとして100モル以下、好ましくは6～60モルである。この範囲外では、再生された触媒の性能は劣る。この原因は明らかでないが過剰のアンモニアを使用した場合は好ましくない錯化合物が生成しているためと考えられる。

本発明方法の再生処理の際に使用する含窒素ヘテロ環化合物、アミン類および/または炭酸アンモニウムの添加は前記のようにアンモニア水による処理後の乾燥粉末を水に分散させた後行うことが好ましいが、最初から添加することもできる。

使用しうる含窒素ヘテロ環化合物あるいはア

ミン類としてはピリジン、ピペリジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、トリエチルアミン、トリエタノールアミンまたはこれらの塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩などが挙げられる。

含窒素ヘテロ環化合物、アミン類および/または炭酸アンモニウムは失活触媒のモリブデン12原子に対して0.5～60モル好ましくは1～56モルを用いる事が適当であり、この範囲をはずれると再生触媒の性能が不十分となる。

本発明においては、また、再生処理の際に必要な応じて硝酸根および/または過酸化水素またはオゾンと共存させると好ましい効果を与えることもある。特に触媒が還元作用を受けて失活した場合には過酸化水素またはオゾンと共存させて処理することにより効果的に再生し得る。硝酸根の使用量はモリブデン12原子に対し5モル以下が好ましく、また過酸化水素またはオゾンは同7モル以下が適当であり、これより多量では効果が減じる。

本発明方法で再生した触媒が適用できる不飽

和アルデヒドとしては特に限定されることはないが、アクロレンもしくはメタクロレンが適する。

気相酸化反応を行うに際して不飽和アルデヒドと酸素との割合は広い範囲で変えることが出来るが、不飽和アルデヒドと酸素がそれぞれ1～20モル、不活性ガスが60～98%の範囲にあることが好ましい。

通常、反応原料は窒素、水蒸気、炭酸ガスなどの不活性ガスで希釈して反応に供する。とくに水蒸気の存在は目的物の不飽和酸の収率を向上させることがある。

反応は常圧でもよいが、若干の減圧もしくは若干の加圧下、例えば0.5～20気圧(絶対圧)でも行い得る。

反応温度は200～450℃好ましくは240～400℃の範囲が適当である。

以下、実施例および比較例を用いて本発明の内容を具体的に説明する。部はすべて重量部をあらわす。

また、実施例、比較例では触媒の評価は通常次の条件で行なつた。即ち、所定量の触媒を反応器に充填し、不飽和アルデヒド5%、酸素10%、水蒸気50%、窒素55%(いずれもモル%)の混合ガスを所定の温度で、空間速度2000/ Hrで通過させた。又、反応率、選択率、単収率は次の様に定義する。

$$\text{反応率} = \frac{\text{消費したアルデヒドのモル数}}{\text{供給したアルデヒドのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率} = \frac{\text{生成した脂肪酸のモル数}}{\text{消費したアルデヒドのモル数}} \times 100$$

$$\text{単収率} = \frac{\text{生成した脂肪酸のモル数}}{\text{供給したアルデヒドのモル数}} \times 100$$

実施例1

(触媒の調製)

パラモリブデン酸アンモン424部を60℃の水2000部に溶解した。これに0.5 リン酸461部を水100部に希釈して、攪拌しな

がら加え、更に硝酸ルビジウム148部の水100部の水溶液を加えた。更に三酸化クロム100部を水50部に溶解した溶液を加え5分間保持した後、硝酸銀34部を水20部に溶解して加えて攪拌下蒸発乾固した。得られた固形物を120℃にて16時間乾燥した後、微粉砕し圧縮成型した。これを空気流通下400℃で5時間焼成した。この触媒の金属元素の原子比はP, Mo, Rb, O, Agである。これを高活性触媒とした。

本触媒を用いてメタクロレンの連続酸化反応を行い、反応途中で故意に反応温度を上げて異常反応を起させて触媒を失活させ、これを失活触媒とした。

(失活触媒の再生)

失活触媒100部に水200部を加え、10分間攪拌した後、28%アンモニア水37部を調下した。攪拌下、微温50℃で1時間保持した後、蒸発乾固し、得られた固形物を120℃で16時間乾燥した。これを粉砕して水200

部に投入し30分攪拌した後、ピリジン95部を徐々に滴下した。更に90℃で30分間攪拌した後、上記と同様に蒸発乾固し、乾燥した。以下、前記のように成型、焼成し、得られた触媒を再生触媒とした。

本触媒を用いてメタクロレンの酸化反応を行った。その結果を高活性触媒、失活触媒の反応成績と共に表1に示した。

表 1

触媒の種類	反応時間 Hr	反応温度 ℃	メタクロレン 反応率 %	メタクリル 酸過剰率 %	メタクリル酸 単収率 %
高活性触媒	5	275	68.0	79.0	53.7
生活触媒	15	275	7.5	74.1	5.6
	17	304	41.1	70.0	28.8
再生触媒	5	275	67.5	80.0	54.0
	1600	275	63.1	79.1	51.5

実施例2～5

実施例1で用いた失活触媒を用いて、ピリジ

ン、空気流通下400℃で5時間焼成し、得られた触媒を再生触媒とした。

この触媒を用いてメタクロレンの酸化反応を行い、その反応結果を表3に示した。

実施例5

ピリジン47部に替え、ピリジン47部およびトリエチルアミン60部を添加した以外は実施例4と同様にして再生触媒を調製し、その反応結果を表3に示した。

比較例1

ピリジンを添加しない以外は、実施例4と同様にして調製し、その反応結果を表3に示した。

表 3

実施例	添加試薬 (アンモニア水 以外の)	反応温度 ℃	メタクロレン 反応率 %	メタクリル 酸過剰率 %	メタクリル酸 単収率 %
実施例4	ピリジン	275	66.5	78.5	52.2
実施例5	ピリジン トリエチルアミン	275	67.0	79.0	52.9
比較例1	なし	275	43.5	71.1	32.3

ンをトリエチルアミン179部あるいは炭酸アンモニウム25部に替え、その他は実施例1と同様にして再生触媒を調製して、反応試験を行い、表2の結果を得た。

表 2

実施例	添加試薬 (アンモニア水 以外の)	反応温度 ℃	メタクロレン 反応率 %	メタクリル 酸過剰率 %	メタクリル酸 単収率 %
2	トリエチルアミン	275	67.2	78.8	53.0
3	炭酸アンモニウム	275	66.9	78.0	52.2

実施例4

実施例1で用いた失活触媒と同じ失活触媒100部に水200部を加えて10分間攪拌した後、20%アンモニア水37部を滴下した。攪拌下液温30℃で1時間保持した後、ピリジン95部を徐々に滴下した。攪拌下、90℃で30分保持した後、蒸発乾固し、更に120℃で16時間乾燥した。これを粉砕して圧縮成型

実施例6～8

(触媒の調製)

パラモリブデン酸アンモニウム424部を60℃の水2000部に溶解し、更に攪拌下、メタバナジン酸アンモニウム70部を投入溶解した。これに85%リン酸231部を水50部に希釈して添加した後、硝酸セシウム39部と硝酸銅48部の水溶液を添加した。更に、酸化グルマニウム105部を水50部に希釈して添加し、攪拌下、60℃にて30分保持した。これを蒸発乾固し、更に120℃で16時間乾燥した後、微粉砕し圧縮成型した。これを空気流通下390℃で5時間焼成した。この触媒の金属元素の原子比はP, Mo, O, Os, O, Os, O, Os, Vである。これを高活性触媒とした。

本触媒を用いてメタクロレンの連続酸化反応を行い、反応途中で故意に反応温度を上げて異常反応を起させて触媒を失活させ、失活触媒とした。

(失活触媒の再生)

失活触媒 100 部と硝酸アンモニウム 52 部を水 200 部に投入後、攪拌下 28 重量アンモニア水 128 部を滴下した。以下、ビリジンを 95 部をビペリジン 51 部またはトリエタノールアミン 89 部または炭酸アンモニウム 58 部に替えた以外は実施例 1 と同様にして再生触媒を調製して、その反応結果を表 4 に示した。

実施例 9

実施例 6 で用いたものと同じ失活触媒 100 部と硝酸アンモニウム 52 部を水 200 部に投入後、攪拌下 28 重量アンモニア水 128 部を滴下した。以下、ビリジンを 95 部をビリジン 47.5 部に替えた以外は実施例 4 と同様にして再生触媒を調製し、反応結果を表 4 に示した。

比較例 2～5

硝酸アンモニウムおよびビリジンあるいはビリジンを添加しない以外は実施例 9 と同様にして再生触媒を調製し、反応結果を表 4 に示した。

表 4

系	触媒の種類	再生時のアンモニア水以外の添加試薬	反応時間 Hr	反応温度 ℃	メタクロレン 反 応 率 %	メタクリル酸 選 択 率 %	メタクリル酸 単 流 収 率 %
実施例 6	高活性触媒	—	5	285	40.0	88.5	53.0
	失活触媒	—	15	285	0.3	76.5	6.5
			17	540	57.9	79.9	30.3
	再生触媒	硝酸アンモニウム	5	285	61.1	89.0	54.4
		ビペリジン	1600	287	60.5	88.1	53.5
7	再生触媒	硝酸アンモニウム トリエタノールアミン	5	285	59.2	88.0	52.1
8	"	硝酸アンモニウム 炭酸アンモニウム	5	285	58.7	87.9	51.6
9	"	硝酸アンモニウム ビリジン	5	285	59.0	88.4	52.2
比較例 2	"	—	5	285	40.2	75.5	30.4
3	"	硝酸アンモニウム	5	285	48.9	82.1	40.1

実施例10

(触媒の調製)

三酸化モリブデン546部を水2000部に攪拌下投入し、更に攪拌下五酸化バナジウム91部を投入した。これに85多リン酸231部を水50部に希釈して添加した後、硝酸カリウム101部を含む水溶液を添加した後、28多アンモニア水154部を滴下した。10分間熟成後、60多硫酸水溶液189部を添加した後、三酸化クロム40部の水溶液を添加した。80℃で30分保持した後、蒸発乾固した。120℃で16時間乾燥した後、微粉砕し、圧縮成型した。これを空気流通下400℃で5時間焼成した。この触媒の金属元素の原子比は $P_1 Mo_{11} K_{22} Cr_{22} As_{22} V_{22}$ であり、これを高活性触媒とした。

本触媒を用いて700時間余のメタクロレンの連続気相酸化反応を行い、反応途中で故意に反応温度を上げると同時にメタクロレン濃度も高濃度として異常反応を起させて触媒を失活さ

せ、失活触媒とした。

(失活触媒の再生)

失活触媒50部と硝酸アンモニウム2.6部を水100部に投入後、攪拌下28多アンモニア水75部を滴下した。次に30多過酸化水素水51部を徐々に滴下した後、80℃で30分保持した。これを蒸発乾固し、更に120℃で16時間乾燥した。

以下、ビリジンを95部をビリジン28部に替えた以外は実施例1と同様にして再生触媒を調製し、反応結果を表5に示した。

実施例11

実施例10の失活触媒の再生において硝酸アンモニウムと過酸化水素水を添加しない他は、実施例10と同様にして再生触媒を調製し、反応結果を表5に示した。

表 5

No.	触媒の種類	反応時間 hr	反応温度 ℃	メタクロ レン 反応率 %	メタクリ ル酸 選択率 %	メタクリ ル酸単 収率 %
実施例10	高活性触媒	5	280	69.0	83.3	57.5
	失活触媒	750	340	40.5	71.8	28.8
	再生触媒	5	280	68.8	83.8	57.4
		1400	282	68.9	83.8	57.7
実施例11	再生触媒	5	280	67.2	82.9	55.7
実施例12	"	5	280	68.2	83.3	54.8
実施例13	"	5	280	68.0	83.2	54.6
実施例14	失活触媒	5	280	10.8	71.6	2.7
	再生触媒	5	280	68.5	82.9	57.6
比較例4	"	5	280	68.8	83.7	57.6
		1400	282	59.9	84.8	50.5

実施例12～13

ビリジン28部をビペラジン52.5部あるいは炭酸アンモニウム48部に替えた以外は実施例10と同様にして調製した。この再生触媒の反応結果を表5に示した。

実施例14

高活性触媒を異常反応で失活させる代わりに、850℃で10時間熟成処理にて失活させた以外は実施例10と同様にした。反応結果を表5に示した。

比較例4

ビリジン添加処理をしない以外は実施例10と同様にして調製した。この再生触媒の反応結果を表5に示した。

実施例15～18

実施例1に準じて表6の組成の触媒を調製し、連続反応中に故意に反応温度を上げ異常反応を起させて触媒を失活させ、これを失活触媒とした。この失活触媒を実施例10と同様にして再生触媒を調製した。これらの触媒の反応結果

を表6に示した。

表 6

実施例	組成比	触媒の種類	反応温度 ℃	メタノール 反応率 %	メタノール 過剰率 %	メタノール 収率 %
15	P_{25}, Mo_{12}, K_{25} Co_{25}, Sb_{25} Ta_{25}, W_{25}	高活性触媒	285	55.1	82.1	50.6
		失活触媒	285	15.1	80.0	12.1
		再生触媒	285	57.7	85.0	50.8
16	P_{25}, Mo_{12}, K_{25} Co_{25}, Mg_{25} Al_{25}, Co_{25}	高活性触媒	290	57.6	84.9	45.8
		失活触媒	340	50.4	81.0	24.6
		再生触媒	290	60.0	84.0	50.4
17	P_{25}, Mo_{12}, Co_{25} V_{25}, Fe_{25} Zn_{25}, Sb_{25}	高活性触媒	290	65.2	82.1	53.5
		失活触媒	340	55.3	75.0	25.0
		再生触媒	290	64.0	83.0	53.1
18	P_{25}, Mo_{12}, Co_{25} V_{25}	高活性触媒	280	55.0	84.6	45.9
		失活触媒	340	52.9	80.1	52.0
		再生触媒	280	54.7	84.0	47.0

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁護士 吉沢敏夫

